Ein Beitrag zur Kenntnis der Sulfaminsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Von

Elisabeth Brehmer

aus Lübeck

Tag der Promotion: 9. August 1918

Referenten: Prof. Dr. **E. Fischer**
Prof. Dr. **Gabriel**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Dem Andenken meines am 31. März 1918 in Frankreich gefallenen Bruders

Dr. jur. Paul Brehmer

Hauptmann d. Res.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546509_0010

I

Einleitung

Die Amidosulfonsäure oder Sulfaminsäure NH_2SO_3H, die Stammsubstanz der später bekannt gewordenen zahlreichen organischen Sulfaminsäuren, ist zuerst von H. Rose[1] dargestellt worden, allerdings noch nicht in reinem Zustande, sondern nur in wässeriger Lösung. Rose ließ trockenes Ammoniakgas auf Schwefeltrioxyd einwirken und erhielt dabei zunächst einen Körper $(NH_3)_2SO_3$, der keine Reaktion auf Schwefelsäure gab und sich in seiner Zusammensetzung vom Ammoniumsulfat durch einen Mindergehalt von 1 Mol. Wasser unterschied. Er nannte ihn deshalb „wasserfreies schwefelsaures Ammon". Später unterschied Rose zwei isomere Modifikationen, das Sulfatammon und das Parasulfatammon, beide mit der empirischen Formel $(NH_3)_2SO_3$. Durch Fällen des Sulfatammons mit Bleiacetat und Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhielt er eine Lösung der „Sulfammonsäure".

Als Fremy[2] einige Jahre später die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf schwefligsaures Kali studierte, gelangte er zu einer ganzen Reihe von Schwefelstickstoffverbindungen, zu denen auch das Kaliumsalz der Roseschen Sulfammonsäure gehörte.

1870 nahm Claus[3] zum Teil gemeinsam mit Koch die Fremyschen Arbeiten wieder auf. Die Konstitutions-

1. Pogg. Anal. 33, S. 235; 42, S. 415; 61, S. 377.
2. Annalen der Chemie und Pharmazie, 56, S. 315.

formeln, die er den verschiedenen Schwefelstickstoffsäuren zuerteilte, konnten zwar der späteren Forschung nicht standhalten. Er hebt aber doch bereits das Wesentliche der Fremyschen Verbindungen hervor: Es sind alles Kaliumsalze von Sulfosäuren, die die Gruppe SO_3K an Stickstoff gebunden enthalten.

Die Arbeiten von Berglund[4] in den siebziger Jahren greifen auf die Roseschen Versuche zurück. Wie dieser studierte er die Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Schwefeltrioxyd resp. Chlorsulfonsäure. Er erhielt dabei in der Hauptsache einen Körper $NH(SO_3NH_4)_2$, den er als imidosulfonsaures Ammonium bezeichnet, und dessen Identität mit Roses Parasulfatammon er beweist. Es gelang Berglund unter anderem auch, solche Salze der Imidosulfonsäure darzustellen, in denen das Metall die Stelle des Imidwasserstoffatoms vertritt. Diese „basischen Imidosulfonate" führten ihn weiter zur Darstellung der kristallisierten Amidosulfonsäure (Roses Sulfammonsäure). Er ließ auf die wässrige Suspension des basischen Baryumimidosulfonats bei Wasserbadtemperatur geringe Mengen von Schwefelsäure einwirken, indem er die, bei der sich dann abspielenden Reaktion neuentstehende Schwefelsäure durch allmählichen Zusatz von Baryt neutralisierte. Für den Reaktionsverlauf gibt er folgende Gleichungen an:

$$\begin{matrix} N(SO_3)_2Ba \\ \diagup \\ Ba \\ \diagdown \\ N(SO_3)_2Ba \end{matrix} + H_2SO_4 = 2\,NH(SO_3)_2Ba + BaSO_4$$

$$NH(SO_3)_2Ba + H_2O = NH_2SO_3H + BaSO_4$$

3. Ebenda 152, S. 336 u. 351; 158, S. 52 u. 194.

4. Lunds universitäts Arskrift 12 u. 13. Kurze Mitteilung i. d. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, S. 251.

Die so gewonnene Amidosulfonsäure ist eine gut kristallisierende, sehr beständige Substanz. Die Sulfonsäuregruppe haftet sehr fest am Stickstoffatom; erst bei längerem Kochen mit Mineralsäuren erfolgt die Spaltung der Verbindung in Ammoniak und Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$NH_2SO_3H + H_2O = H_2SO_4 + NH_3$$

Durch Zufügen von Nitrit- oder Chloratlösung wird die Reaktion beschleunigt.

Das Problem der Schwefelstickstoffsäuren gewann mit der Zeit immer größeres Interesse, da bekanntlich auch Säuren dieser Art in dem so wichtigen Bleikammerprozeß eine wesentliche Rolle spielen. Es war dann Raschig[5], der durch scharfsinnige Untersuchungen die auf diesem Gebiete noch vorhandenen Unklarheiten und Widersprüche beseitigte. Von ihm rührt auch die heute gebräuchliche Nomenklatur der Schwefelstickstoffsäuren her.

Nach Raschig verläuft die Reaktion zwischen salpetriger und schwefliger Säure bei Gegenwart einer Base folgendermaßen: Es wirken 2 Moleküle eines Bisulfits auf ein Molekül eines Nitrits unter Bildung von Hydroxylamindisulfonsaurem Salz ein:

$$2\,NaHSO_3 + NaNO_2 = (OH)N(SO_3Na)_2 + NaOH$$

Raschig macht hierbei die Annahme, daß der Bildung des Hydroxylamin d i sulfonats vielleicht die des Dihydroxylamin m o n o sulfonats $(OH)_2NSO_3Na$ aus 1 Mol. Sulfit und 1 Mol. Nitrit vorangeht, jedoch ist dieses Zwischenprodukt nicht zu isolieren.

Läßt man einen größeren Ueberschuß von Bisulfit auf ein Nitrit einwirken, oder behandelt man ein Hydroxyldisulfonat weiter mit Sulfit, so bildet sich ein sog. Nitrilosulfonat nach der Gleichung:

---

5. Liebigs Annal. 241, S. 161 (1887).

Aus diesem Nitrilosulfonat lassen sich nun die Sulfogruppen der Reihe nach abspalten, wobei man zu Imidosulfonaten, Amidosulfonaten und endlich zu Ammoniak gelangt.

Nach den von Raschig vertretenen Anschauungen spielt sich auch im Bleikammerprozeß, beim Zusammentreffen von freier schwefliger und salpetriger Säure ein ähnlicher Kondensationsprozeß ab, wie beim Zusammentreffen der beiden Säuren in Gegenwart von Alkalien. Das wichtigste Zwischenprodukt bei der Entstehung von Schwefelsäure im Bleikammerprozeß ist nach Raschig die Dihydroxylaminsulfonsäure[6].

Raschig verdanken wir ferner eine besonders bequeme Darstellungsweise der Amidosulfonsäure. Er fand, daß die Säure sich bildet, wenn eine gesättigte Lösung von SO_2 auf Hydroxylaminchlorhydrat einwirkt.

In ähnlicher Weise wie in das Molekül des Ammoniaks läßt sich die Gruppe SO_3H auch in das Molekül der verschiedenen aliphatischen und aromatischen Amine einführen, wobei dann organische Sulfaminsäuren resultieren.

Am besten bekannt unter den Sulfaminsäuren der aliphatischen Reihe sind diejenigen, die sich von den sekundären Aminen ableiten.

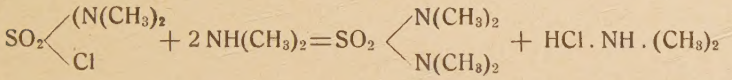
R. Behrend[7] zeigte, daß bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Dimethylaminchlorhydrat das Chlorid der Dimethylsulfaminsäure entsteht nach der Gleichung:

$$SO_2Cl_2 + HClNH(CH_3)_2 = SO_2\begin{matrix}N(CH_3)_2\\Cl\end{matrix} + 2\,HCl$$

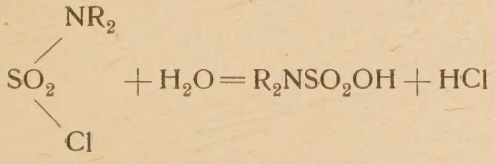
6. Von anderer Seite wird dieser Annahme widersprochen, siehe C. Lunge. Z. f. angew. Ch. 18, 60.

In analoger Weise verläuft auch die Reaktion zwischen Diäthylaminchlorhydrat und Sulfurylchlorid.

Die Sulfaminsäurechloride sind sehr reaktionsfähige Verbindungen, die mit Aminen unter Bildung substituierter Sulfamide reagieren:



Bei der Einwirkung von Wasser auf die Dialkylsulfaminsäurechloride entsteht die freie Säure, entsprechend der Gleichung:



Weniger gut untersucht waren bisher die von den aliphatischen primären Aminen sich ableitenden Sulfaminsäuren. Es sind nur einige wenige Salze in reinem Zustande dargestellt worden, nicht aber die freien Säuren, obgleich zu erwarten war, daß diese sehr beständige Verbindungen sein würden.

Die wichtigste Untersuchung auf diesem Gebiete rührt von Beilstein und Wiegand[8] her. Diese Chemiker hatten Schwefelsäureanhydrid auf Aethylamin einwirken lassen in der Erwartung, daß Taurin $SO_3HCH_2 . CH_2NH_2$ oder isomeres Taurin $SO_3H(NH_2)CH . CH_3$ entstehen würde. Sie erhielten aber eine dritte isomere Verbindung, die Aethylsulfaminsäure $NH(C_2H_5) . SO_2 . OH$.

Durch dieses Verhalten bewogen, untersuchten sie auch die Einwirkung anderer Basen auf Schwefelsäureanhydrid. Sie fanden dabei, daß sich die Basen der Fettreihe total verschieden von denen der aromatischen Reihe verhalten. Bei

7. Liebigs Annal. 22, S. 117.

8. Ber. d. d. chem. Ges. 16, S. 1265.

gleicher Versuchsanordnung treten die aromatischen Basen mit Schwefelsäureanhydrid unter Bildung von Sulfonsäuren in Reaktion, d. h., die Sulfogruppe ersetzt hier nicht ein Wasserstoffatom der Amidgruppe, sondern tritt in den Kern ein; die Basen der Fettreihe dagegen verbinden sich mit dem Schwefeltrioxyd zu alkylierten Sulfaminsäuren, und zwar ist es gleich, ob man es mit einer primären oder sekundären Base zu tun hat, immer erfolgt die Anlagerung von Schwefelsäureanhydrid an den Stickstoff.

Beilstein und Wiegand ließen bei ihren Versuchen die Dämpfe von Alkylaminen in einem fortwährend bewegten und abgekühlten Kolben mit dampfförmigem Schwefeltrioxyd zusammentreten. Nach beendigter Einwirkung isolieren sie die Sulfaminsäuren in Form ihrer Baryumsalze. Die freien Säuren stellen sie nicht in analysenreinem Zustande dar.

Untersuchungen von W. Traube[9] in den neunziger Jahren führten dann auch zur Darstellung der ersten aromatischen Sulfaminsäuren. Er ließ Chlorsulfonsäure oder rauchende Schwefelsäure auf Anilin einwirken und fand, daß hierbei, unter Einhaltung ganz bestimmter Reaktionsbedingungen, die Sulfogruppe ein Amidwasserstoffatom substituieren kann: Während beim Erhitzen von aromatischen Basen mit Chlorsulfonsäure oder rauchender Schwefelsäure Sulfonsäuren entstehen, führt die langsame Zugabe kleiner Mengen von Schwefelsäurechlorhydrin oder rauchender Schwefelsäure zu einer kalt gehaltenen verdünnten Lösung von Anilin in Chloroform zur Bildung von Sulfaminsäurederivaten.

$$NaHSO_3 + (OH)N(SO_3Na)_2 = N(SO_3Na)_3 + H_2O$$

9. Ber. d. d. chem. Ges. 23, S. 1654 u. 24. 1. S. 363.

Daß diese Darstellungsweise auch für aliphatische Sulfaminsäuren Gültigkeit hat, zeigte W. Traube am Beispiel der Diamylsulfaminsäure. Zugleich machte er auf die wesentlich größere Beständigkeit der aliphatischen Sulfaminsäuren gegenüber den aromatischen aufmerksam.

Paal und Jaenicke[10] hatten die Bildung aromatischer Sulfaminsäuren beobachtet, als sie das Verhalten von Anilin gegen Amidosulfonsäure untersuchten. Sie fanden, daß sich dabei zuerst amidosulfonsaures Anilin bildet, bei längerem Erhitzen aber eine Umlagerung in phenylsulfaminsaures Ammonium stattfindet. In analoger Weise reagieren eine Anzahl anderer aromatischer Basen. Sie wendeten dann später das Verfahren auch auf die fetten Amine an.

Endlich sei noch eine Arbeit von Mamlock und Wolffenstein[11] erwähnt. Diese Chemiker übertragen die von Raschig zur Darstellung der Amidosulfonsäure angegebene Methode auf Alkylsulfaminsäuren, indem sie z. B. Dipropylhydroxylamin mit 33%iger Natriumbisulfitlösung in Reaktion setzen; es tritt dann sofort Kondensation zu Dipropylsulfaminsäure ein.

Im Gegensatz zu den zahlreichen Untersuchungen, die den Sulfosäuren des Ammoniaks und der Amine gelten, sind die Sulfosäuren des Hydrazins sowie auch die der Alkyl- und Arylhydrazine verhältnismäßig selten Gegenstand der Untersuchung gewesen.

Die älteste bekannte Verbindung dieser Art ist das Kaliumsalz der Phenylhydrazinsulfosäure, das Strecker und Römer[12] durch Einwirkung von saurem schwefligsaurem Kali auf Benzoldiazonium-

10. Ber. d. d. chem. Ges. 28, S. 3160, 3166.
11. Ber. d. d. chem. Ges. 33, S. 160.
12. Ber. d. d. chem. Ges. 4, S. 784.

sulfosäure erhielten. Die Natur dieser Verbindungen wurde aber erst von E. Fischer[13] erkannt, der dann auch die Aethylhydrazinsulfonsäure durch Erhitzen von Kaliumpyrosulfat mit wasserfreiem Aethylhydrazin darstellte.

R. Stolle[14] versuchte dann dieses Sulfonierungsverfahren auch auf das nicht alkylierte Hydrazin anzuwenden. Er konnte jedoch die in geringer Ausbeute entstandene Hydrazinsulfonsäure nur in Form ihrer Verbindung mit Benzaldehyd isolieren.

Später gelang es Stolle und K. Hoffmann[15] durch Erhitzen von hydrazincarbonsaurem Hydrazin mit Chlorsulfonsäureäthylester die Hydrazindisulfonsäure darzustellen. Als Nebenprodukt entstand bei diesen Versuchen auch das Kaliumsalz der Hydrazinmonosulfonsäure, das wiederum aber nur durch Ueberführung in seine Benzaldehydverbindung identifiziert werden konnte.

Versuche, die Ephraim und Piotrowski[16] unternahmen, durch Einwirkung von SO_3 auf Hydrazin die Hydrazinsulfosäure darzustellen, führten nicht zum Ziel.

Erst vor wenigen Jahren ist es W. Traube und Vockerodt[17] gelungen, die Bedingungen zu finden, unter denen das Schwefeltrioxyd sulfonierend auf das Hydrazin einwirkt. Sie leiteten das SO_3-Gas mit viel Luft gemischt in wasserfreies Hydrazin. Zunächst erhielten sie das Hydrazinsalz der Hydrazinmonosulfosäure, von dem aus sie auf dem Weg über das Baryumsalz zur freien Säure gelangten.

---

13. Liebigs Annal. 190, S. 67 u. 199, S. 300.
14. Ber. d. d. chem. Ges. 32, S. 799.
15. Ber. d. d. chem. Ges. 37, S. 4523.
16. Ber. d. d. chem. Ges. 44, S. 386.
17. Ber. d. d. chem. Ges. 47, S. 938.

II.

Theoretischer Teil.

Aus der in der Einleitung gegebenen Uebersicht über die bisher bekannt gewordenen Sulfaminsäuren geht hervor, daß unsere Kenntnis auf diesem Gebiete noch eine wesentliche Lücke aufweist, da gerade die von den einfachsten aliphatischen Aminen sich ableitenden Sulfaminsäuren in reinem Zustande bis jetzt noch nicht bekannt geworden sind.

Auf Veranlassung von Herrn Professor W. Traube habe ich ein neues, allgemein brauchbares Verfahren zur Darstellung der Sulfaminsäuren ausgearbeitet, und dasselbe auch zur Gewinnung der bisher noch nicht dargestellten einfachsten Sulfaminsäuren angewendet. Dieses Verfahren besteht darin, Salze der Fluorsulfonsäure mit irgend welchen primären oder sekundären Basen umzusetzen. Die Umsetzung kann in wässriger oder alkoholischer Lösung vorgenommen werden, da die Fluorsulfonate gegen diese Lösungsmittel beständig sind, während bekanntlich die anderen, bisher zur Darstellung von Sulfaminsäuren verwendeten Schwefelsäurederivate, wie Chlorsulfonsäure, Schwefeltrioxyd und Pyroschwefelsäure resp. die Pyrosulfate von Wasser und Alkohol zersetzt werden und deshalb in wässriger und alkoholischer Lösung nicht anwendbar sind. Das Arbeiten in wässriger Lösung ist aber gerade für die Darstellung der von den primären aliphatischen Aminen und Hydrazinen sich ableitenden Sulfaminsäuren vorteilhaft, da

diese Basen sich in indifferenten organischen Lösungsmitteln nur wenig, in Wasser und Alkohol aber reichlich lösen.

Zunächst wurde die Gewinnung der Monomethylsulfaminsäure und ihrer Homologen versucht. Ich erhitzte zu diesem Zwecke Kaliumfluorsulfonat mit einem Ueberschuß einer 20—33%igen Lösung des betreffenden Alkylamins mehrere Stunden auf 50—80°. Die ersten Versuche wurden mit kleinen Mengen unter Benutzung eines Einschmelzrohres ausgeführt. Später erhitzte ich größere Quantitäten in einer Druckflasche. Bei Verarbeitung höher siedender Amine genügte Kochen am Rückflußkühler.

Die Reaktion verläuft in der Hauptsache im Sinne der Gleichung, $2\,RNH_2 + KSO_3F = RNH.SO_3K + HF.RNH_2$, doch fand in den meisten Fällen gleichzeitig eine manchmal sehr geringe, manchmal erheblichere Bildung von Schwefelsäure statt, infolge einer hydrolytischen Spaltung des Fluorsulfonates.

Bei Anwendung des Methylamins und des Aethylamins vollzieht sich die Umsetzung im Verlauf mehrerer Tage auch schon in der Kälte.

Der Fortgang der Reaktion läßt sich leicht kontrollieren, indem man von Zeit zu Zeit Proben der Lösung mit Chlorbaryum versetzt und die Menge des ausgefällten Baryumfluorids bestimmt.

Um aus dem Reaktionsprodukt die Salze der Alkylsulfaminsäuren zu isolieren, wurde die Flüssigkeit zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Amins und zur Ausfällung des entstandenen Fluorwasserstoffes und der etwa durch Nebenreaktion gebildeten Schwefelsäure mit einem Ueberschuß von Baryt zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und der in Lösung gegangene Baryt durch Einleiten von Kohlendioxyl ausgefällt. Beim Eindampfen der von den Baryumsalzen getrennten Flüssigkeit erhält man dann die Kaliumsalze der

Alkylsulfaminsäuren, und zwar schon ziemlich rein. Die Ausbeute beträgt gewöhnlich 60—78% der Theorie, berechnet auf Kaliumfluorsulfonat.

Um aus den Kalisalzen die freien Säuren zu gewinnen, wurden sie mit knapp der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, das Ganze zur Sirupkonsistenz eingedampft und der so erhaltene Rückstand mit heißem Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten des Alkohols hinterblieben die freien Säuren, und zwar meist in kristallisiertem Zustande.

Für die Darstellung der schwer löslichen Isoamyl- und Isobutylsulfaminsäure genügt es, die konzentrierte Lösung der Kalisalze mit verdünnter Schwefelsäure zu versetzen. Die Säuren fallen sofort kristallinisch aus.

Auf diese Weise habe ich die Methylsulfaminsäure und ihre Homologen bis zur Propylverbindung gewonnen, sowie ferner die Isobutyl- und die Isoamylsulfaminsäure. Alle diese Säuren sind, wie erwähnt, bisher noch nicht im reinen Zustande dargestellt worden.

Die Monoalkylsulfaminsäuren erweisen sich als luftbeständige, gut kristallisierende Substanzen. Mit zunehmendem Molekulargewicht nimmt ihre Löslichkeit in Wasser ab; sie ist bei der Methylsulfaminsäure außerordentlich groß. In Alkohol sind die freien Säuren ebenfalls löslich, und zwar in heißem leichter als in kaltem; in Aether lösen sie sich nicht. Die Schmelzpunkte der von mir dargestellten Säuren liegen zwischen 167° und 192°. Bei etwas höherer Temperatur tritt Zersetzung unter Braunfärbung ein.

Da die Methylsulfaminsäure als einfachster Repräsentant der Alkylsulfaminsäuren ein besonderes Interesse besitzt, habe ich eine Anzahl ihrer Salze dargestellt. Die Methylsulfaminate zeichnen sich, soweit sie dargestellt sind, durch gutes Kristallisationsvermögen aus; einige von ihnen sind hygroskopisch.

Von den sekundären aliphatischen Sulfaminsäuren, die bereits durch die Arbeit von R. Behrend[18] gut bekannt geworden sind, habe ich nach der neuen Methode nur das Kaliumsalz der Diäthylsulfaminsäure dargestellt.

Um ferner das Verhalten der Fluorsulfonate gegen fettaromatische Amine kennen zu lernen, wurde das Dibenzylamin in den Kreis der Betrachtung gezogen. Es fand auch hier Bildung des Sulfaminates statt.

Interessant war es weiter, zu untersuchen, ob sich das neue Verfahren auch zur Darstellung aromatischer Sulfaminate anwenden ließe. Ein Versuch, den ich unternahm, Anilin mit Kaliumfluorsulfonat in wässriger Lösung in diesem Sinne umzusetzen, verlief positiv. Ich erhielt jedoch nur 38% der Theorie an phenylsulfaminsaurem Salz. Die schlechte Ausbeute hängt vielleicht damit zusammen, daß die Basizität und ebenso die Wasserlöslichkeit des Anilins sehr viel geringer ist, als diejenige der aliphatischen Basen.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde das Verhalten der von den primären aliphatischen Aminen sich ableitenden Sulfaminsäuren gegen salpetrige Säure untersucht.

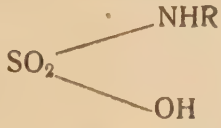
Paal und Lowitsch[19] haben bereits vor längerer Zeit aus einer kohlenstoffreicheren Sulfaminsäure, der Benzylsulfaminsäure, durch Einwirkung von Kaliumnitrit ein Nitrosoderivat, das benzylsulfnitrosaminsaure Kalium dargestellt. Im gleichen Sinne wirkt salpetrige Säure oder Kaliumnitrit auf Methylsulfaminsäure ein; es entsteht der einfachste Vertreter der Alkylsulfnitrosaminsäure in Gestalt des Kaliumsalzes. Das Salz gleicht in seinen Eigenschaften der von Paal und Lowitsch dargestellten homologen Verbindung. Es ist sehr explosiv; bisweilen tritt Explosion

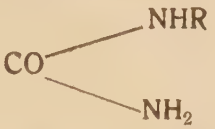
18. Liebigs Annalen 222, S. 217.

19. Ber. d. d. chem. Ges. 30, S. 869,

ohne erkennbare äußere Ursache ein. Immerhin war es möglich, die Verbindung zu analysieren. Als weit unbeständiger und noch explosiver erwies sich das isoamylsulfnitrosaminsaure Kalium, so daß von einer Analyse abgesehen werden mußte.

Die Aehnlichkeit, welche die Alkylsulfaminsäuren bezüglich ihrer Konstitution mit den Alkylharnstoffen zeigen,





ließ vermuten, daß man auch von ihnen aus durch Reduktion der Nitrosoderivate Alkylhydrazinderivate erhalten würde, in ähnlicher Weise wie E. Fischer von den Nitrosoalkylharnstoffen aus zu den Alkylhydrazinen gelangte[20].

Die Reduktion der Methylsulfnitrosaminsäure wurde auf verschiedene Weise versucht. Natriumamalgam übte nur ganz geringe Wirkung aus. Zinkstaub griff die alkalische Lösung des sulfnitrosaminsauren Salzes nur wenig an, die wässrige Lösung überhaupt nicht. Nicht viel besser waren die Resultate bei langsamem Zufügen von Eisessig zu der alkoholischen Suspension von Zinkstaub und dem Sulfnitrosaminat. Das günstigste Ergebnis hatte ich, als ich Zinkstaub auf eine wässrige, essigsaure Lösung des sulfnitrosaminsauren Salzes einwirken ließ und nicht zu kleine Mengen auf einmal verarbeitete. Doch verlief auch hier die Umsetzung keineswegs glatt.

Es zeigte sich, daß während des Reduktionsvorganges die SO_3H-Gruppe nicht vom Stickstoff losgerissen, also wohl ein hydrazinsulfonsaures Salz entstanden war. Von Versuchen, dieses Salz selbst zu isolieren, wurde Abstand ge-

20. Liebigs Annal. 199, S. 287.

nommen und vielmehr die SO_3H-Gruppe sogleich nach beendeter Reduktion durch Kochen des Reaktionsproduktes mit konzentrierter Salzsäure abgespalten.

Die Isolierung des dabei entstandenen Methylhydrazins wurde in Gestalt des sauren Sulfats nach den Angaben von Brüning[21] ausgeführt. Die Ausbeute an saurem Sulfat betrug 18% der Theorie, berechnet auf die angewandte Methylsulfaminsäure.

Ich habe weiterhin die Frage gestellt, ob mit Hilfe der fluorsulfonsauren Salze die Sulfonsäuregruppe auch in das Molekül von Hydrazinen eingeführt werden könnte.

Die Versuche ergaben ein positives Resultat: Beim Kochen von Methylhydrazin mit Fluorsulfonaten entstanden in der Tat Salze, der bisher noch nicht dargestellten Methylhydrazinsulfonsäure.

Es wurde nacheinander die Darstellung des Kalium-, Baryum-, Ammonium- und Natriummethylhydrazinsulfonates versucht, von denen aber nur das Natriumsalz luftbeständig ist.

Zur Gewinnung des Natriumsalzes verfuhr ich folgendermaßen: Ammoniumfluorsulfonat wurde mit einem Ueberschuß von Methylhydrazin gekocht, wobei, bevor die eigentliche Umsetzung eintritt, das Ammoniak durch das stärker basische Methylhydrazin ausgetrieben wird. Nach Ablauf der Reaktion wurde in Wasser aufgenommen und genügend Baryt zugefügt, um die entstandene Methylhydrazinsulfonsäure in ihr Baryumsalz überzuführen. Das nicht in Reaktion getretene Methylhydrazin und der überschüssige Baryt wurden entfernt und aus der zurückbleibenden Lösung des Baryumsalzes das Baryum durch Natriumkarbonat quantitativ

21. Liebigs Annal. 253, S. 7.

ausgefällt. Beim Eindampfen des Filtrates vom Baryumkarbonat kristallisierte das methylhydrazinsulfonsaure Natrium aus.

Der Versuch, das methylhydrazinsulfonsaure Salz zu der entsprechenden Diazoverbindung zu oxydieren, ein Versuch, der vor längerer Zeit von E. Fischer[22] in der Reihe des Aethylhydrazins mit Erfolg ausgeführt worden war, verlief ergebnislos. Weder bei der Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd, noch bei Anwendung von Silberoxyd oder Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel konnte ich die Entstehung einer Diazoverbindung nachweisen.

---

22. Liebigs Annal. 199, S. 302.

III

Experimenteller Teil.

Methylsulfaminsäure CH_3NHSO_3H.

60 g Kaliumfluorsulfonat wurden mit 180 g einer 25%igen wässrigen Lösung von Methylamin übergossen und das Gemisch 6 Stunden lang auf 50—60° erwärmt, nach welcher Zeit vollständige Lösung des Salzes eingetreten war. Eine mit Baryumchlorid versetzte Probe der Flüssigkeit zeigte, daß die erwartete Umsetzung im Sinne der Gleichung

$$KSO_3F + 2\,CH_3NH_2 = KSO_3 . NH . CH_3 + HF . CH_3NH_2$$

stattgefunden hatte; es entstand ein Niederschlag, der sich zum größten Teile in Salzsäure löste, also aus viel Baryumfluorid und wenig Baryumsulfat bestand. Filtrierte man die salzsaure Lösung von der geringen Menge Baryumsulfat ab und versetzte das Filtrat darauf mit Natriumnitrit, so entstand ein sehr starker Niederschlag von Baryumsulfat, der von der Spaltung der entstandenen Sulfaminsäure herrührte.

Um aus dem Reaktionsprodukt das methylsulfaminsaure Kalium zu gewinnen, wurde es mit überschüssiger, heißer Barytlösung versetzt und zur Trockne eingedampft. Hierbei verflüchtigt sich alles nicht in Reaktion getretene Methylamin[23], und es wurde die bei der Umsetzung entstandene

23. Das entweichende Methylamin wurde durch Einleiten in Wasser zurückgewonnen.

Flußsäure nebst der durch Nebenreaktion gebildeten Schwefelsäure unlöslich abgeschieden. Nachdem dann noch der Ueberschuß des Baryts durch Kohlensäure ausgefällt worden war, enthielt die Lösung im wesentlichen nur noch methylsulfaminsaures Kalium. Das Salz hinterblieb beim Eindampfen in Form von glänzenden Blättchen.

Die Ausbeute betrug 49,5 g, das sind 76% der Theorie, berechnet auf Kaliumfluorsulfonat.

Das Kaliummethylsulfaminat ist in Wasser leicht löslich, kaum löslich in kaltem Alkohol, etwas mehr in heißem und unlöslich in Aether. Aus seiner konzentrierten wässrigen Lösung fällt es auf Zusatz von absolutem Alkohol in reinem Zustande kristallinisch aus.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2092 g Subst. gaben 0,0631 g CO_2 und 0,0535 g H_2O.
0,1466 g Subst. gaben bei 13° u. 755 mm B 11,3 ccm N_2.
0,1833 g Subst. gaben 0,2842 g Baryumsulfat.
0,1465 g Subst. gaben 0,0855 g Kaliumsulfat.

Für $CH_3 . NH . SO_3K$

Ber.: C 8,04; H 2,68; N 9,39; S 21,49; K 26,20.
Gef.: C 8,22; H 2,86; N 9,14; S 21,30; K 26,19.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde das methylsulfaminsaure Kalium mit etwas weniger als der berechneten Menge Normalschwefelsäure versetzt und die Lösung auf dem Wasserbade bis zur sirupartigen Konsistenz eingedampft. Durch dreimaliges Ausziehen mit heißem absolutem Alkohol wurde die Methylsulfaminsäure von dem Kaliumsulfat getrennt. Bei langsamem Verdunsten des Alkohols schied sie sich in schönen, langen Nadeln aus. Sie wurde durch Umlösen aus Alkohol gereinigt.

Aus 10 g methylsulfaminsaurem Kali wurden 6,8 g freie Säure erhalten, entsprechend 91% der theoretischen Ausbeute.

Die Methylsulfaminsäure ist in Wasser außerordentlich

leicht löslich. Im Gegensatz zu ihren Salzen löst sie sich auch ziemlich leicht in Alkohol. In Aether und in Chloroform ist sie unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 181 ⁰ (unkorr.). Bei etwa 196 ⁰ tritt Zersetzung unter Braunfärbung auf.

Analyse:

0,1451 g Subst. gaben 0,0585 g CO_2 und 0,0597 g H_2O.
0,1269 g Subst. gaben bei 16 ⁰ u. 765 mm B 13,7 ccm N_2.
0,1594 g Subst. gaben 0,3332 g $BaSO_4$.

Für CH_3NHSO_3H

Ber.: C 10,80; H 4,54; N 12,61; S 28,86.
Gef.: C 11,00; H 4,60; N 12,83; S 28,72.

Zur Darstellung des Ammoniumsalzes wurde eine konzentrierte ammoniakalische Lösung der Methylsulfaminsäure bei Wasserbadtemperatur zur Trockne eingedampft und dabei darauf geachtet, daß die Lösung immer ammoniakalisch blieb. So hinterblieb methylsulfaminsaures Ammonium. Zur Reinigung wurde es in wenig heißem Wasser gelöst und absoluter Alkohol zugesetzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit kristallisierte das methylsulfaminsaure Ammonium in farblosen Blättchen von auffallend starkem Perlmutterglanze aus. Diese sind in Wasser äußerst leicht löslich und zerfließen an der Luft innerhalb weniger Stunden.

Methylsulfaminsaures Natrium wurde durch Eindampfen einer mit Natronlauge neutralisierten Lösung der Methylsulfaminsäure gewonnen. Aus einer konzentrierten wässrigen Lösung kristallisiert das Salz auf Zusatz von Alkohol aus. Die Kristalle bilden zu Büscheln vereinigte Nadeln und sind sehr hygroskopisch.

Zur Darstellung des Baryumsalzes wurde eine wässrige Lösung der freien Säure mit Baryumkarbonat neutralisiert und eingedampft. Das methylsulfaminsaure Baryum läßt sich durch Alkohol aus seiner konzentrierten wässrigen Lösung kristallinisch ausfällen; bei langsamem Verdunsten

der wässrigen Lösung scheidet es sich in derben Kristallen ab, die ein Molekül Kristallwasser enthalten.

Analyse:

0,1725 g Subst. gaben 0,0414 g CO_2 und 0,0414 g H_2O.
0,2019 g Subst. gaben bei 18° u. 357 mm B 13,1 mm N_2.
Schwefelbestimmung: 0,2320 g Subst. gaben 0,2930 g $BaSO_4$.
Baryumbestimmung: 1. 0,2191 g Subst. gaben 0,1348 g $BaSO_4$.
2. 0,2201 g Subst. gaben 0,1360 g $BaSO_4$.

Für $(CH_3.NH.SO_3)_2Ba.H_2O$
Ber.: C 6,37; H 2,67; N 7,45; S 17,02; Ba 36,55.
Gef.: C 6,54; H 2,68; N 7,58; S 17,34; Ba 36,20; 36,37.

Um das Cuprisalz zu gewinnen, wurde die wässrige Lösung der freien Säure mit frisch bereitetem Cuprihydroxyd versetzt und nach einiger Zeit vom Ungelösten getrennt. Beim Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade erfolgte Bildung basischer, in Wasser ziemlich schwer löslicher Salze. Das reine, neutrale Kupfersalz gewann ich durch langsames Verdunsten der wässrigen Lösung an der Luft als blaue, äußerst leicht in Wasser lösliche Kristalle.

Analyse:

0,1560 g Subst. gaben bei 16° u. 759 mm B 10,6 ccm N_2.
0,3179 g Subst. gaben 0,0744 g CuO.
0,2230 g Subst. gaben 0,0540 g CuO.
Für $(CH_3.NH.SO_3)_2Cu.3H_2O$
Ber.: N 8,29; Cu 18,82.
Gef.: N 8,07; Cu 18,70; 18,87.

Das methylsulfaminsaure Silber wurde in analoger Weise wie das Cuprisalz aus Silberoxyd und der freien Säure gewonnen. Es ist äußerst leicht in Wasser löslich und scheidet sich erst nach fast völligem Verdunsten

der wässrigen Lösung in tafelförmigen Kristallen aus. Beim Stehen an der Luft schwärzt es sich allmählich.

Zur Darstellung des Bleisalzes ließ ich etwas mehr als die berechnete Menge Bleikarbonat auf eine wässrige Lösung der freien Säure längere Zeit einwirken. Aus der vom überschüssigen, ungelösten Karbonat befreiten Lösung schied sich beim Verdunsten allmählich methylsulfaminsaures Blei kristallinisch ab. Das Salz ist sehr leicht in Wasser löslich; aus seiner konzentrierten wässrigen Lösung fällt es auf Zusatz von absolutem Alkohol in schillernden Blättchen aus.

Analyse:

0,2217 g Subst. gaben 0,0473 g CO_2 u. 0,0421 g H_2O.
0,4055 g Subst. gaben 0,2876 g $PbSO_4$.

Für $Pb(SO_3 . NH . SO_3)_2$

Ber.: C 5,62; H 1,88; Pb 48,47.
Gef.: C 5,81; H 2,12; Pb 48,44.

Aethylsulfaminsäure.

5 g Kaliumflorsulfonat wurden mit 15 ccm der käuflichen 33%igen Lösung von Aethylamin zusammengebracht. Nachdem das Gemisch fünf Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen worden war, hatte völlige Lösung des Fluorsulfonates stattgefunden. Die weitere Verarbeitung fand auf dieselbe Weise statt, wie bei der Darstellung des methylsulfaminsauren Kaliums beschrieben worden ist: Die Fluorwasserstoffsäure und die Schwefelsäure wurden als Baryumsalze abgeschieden und das nicht in Reaktion getretene Aethylamin durch Eindampfen der Lösung mit überschüssigem Baryt entfernt. Aus der von Baryt befreiten, durch Eindampfen konzentrierten Lösung des Rückstandes wurden das Kaliumsalz durch absoluten Alkohol

kristallinisch gefällt. Die Ausbeute betrug 3,9 g, gleich 67% der Theorie.

Analyse:

0,1484 g Subst. gaben bei 18° u. 763 mm B 10,55 ccm N_2.

0,1549 g Subst. gaben 0,0832 g K_2SO_4.

Für $C_2H_5NHSO_3K$

Ber.: N 8,59; K 23,98.

Gef.: N 8,26; K 24,10.

Um die freie Säure darzustellen, wurde eine Lösung von 4 g des Kalisalzes mit 23 ccm Normalschwefelsäure versetzt und das Reaktionsprodukt bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Durch Ausziehen des Rückstandes mit heißem Alkohol wurde die freie Säure erhalten, die aus der konzentrierten alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether auskristallisierte. Die Kristalle bilden zu Büscheln vereinigte Nadeln. Die Ausbeute betrug 2,7 g. Der Schmelzpunkt der Säure liegt zwischen 167° und 168° (unkorr.).

Analyse:

0,1650 g Subst. gaben 0,1150 g CO_2 u. 0,0821 g H_2O.

0,1145 g Subst. gaben bei 17° u. 761 mm B 10,8 ccm N_2.

Für $C_2H_5 . NH . SO_3H$

Ber.: C 19,18; H 5,64; N 11,20; S 25,63.

Gef.: C 19,01; H 5,57; N 11,12; S 25,52.

Propylsulfaminsäure.

10 g Propylamin in 25%iger wässriger Lösung wurden mit 15 g Kaliumfluorsulfonat in einer Druckflasche mehrere Stunden lang auf etwa 55° erhitzt und die entstandene Lösung auf das Kaliumsalz der Propylsulfaminsäure in derselben Weise verarbeitet, wie es oben für die Kaliumsalze der Methyl- und der Aethylsulfaminsäure genau beschrieben worden ist. Ich erhielt so 15 g des Salzes als

Rohprodukt. Nach Lösen des Letzteren in wenig Wasser und Ausfällen mit absolutem Alkohol resultierten 13 g des reinen Salzes, entsprechend 68% der Theorie.

Analyse:

0,1537 g Subst. gaben 0,1138 g CO_2 u. 0,0610 g H_2O.
0,2879 g Subst. gaben 0,1412 g K_2SO_4.

Für $C_3H_7 . NH . SO_3 K$

Ber.: C 20,31; H 4,55; K 22,06.
Gef.: C 20,19; H 4,36; K 22,02.

Die Säure wurde aus dem Kalisalze durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und auf die bei der Methylsulfaminsäure angegebene Art isoliert. Die Propylsulfaminsäure zeigt dieselben Eigenschaften wie ihre niederen Homologen mit Ausnahme ihrer etwas geringeren Löslichkeit in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 172 und 173° (unkorr.).

Analyse:

0,1622 g Subst. gaben 0,1553 g CO_2 u. 0,0930 g H_2O.
0,1491 g Subst. gaben bei 15° u. 752 mm B 12,8 ccm N_2.

Für $C_3H_7 . NH . SO_3H$

Ber.: C 25,87; H 6,52; N 10,07.
Gef.: C 26,09; H 6,41; N 10,07.

Isobutylsulfaminsäure.

Die Isobutylsulfaminsäure entstand bei Einwirkung einer 33%igen Lösung von Isobutylamin auf Kaliumfluorsulfonat bei 65°. Die von den Nebenprodukten auf die mehrfach beschriebene Weise befreite Lösung wurde auf ein kleines Volumen eingedampft. Aus einem Teile davon wurde durch Zusatz von absolutem Alkohol das Kaliumsalz ausgeschieden. Es fiel in glänzenden Blättchen aus und konnte aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser umkristallisiert werden. Aus dem anderen Teile der Lösung

wurde durch vorsichtige Zugabe von verdünnter Schwefelsäure direkt die freie, schwerlösliche Säure gefällt, welche sich durch Umkristallisieren leicht reinigen läßt. Bei etwa 192° schmolz die Säure unter Zersetzung, nachdem sie schon vorher zu sintern begonnen hatte.

Analyse:

0,1403 g Subst. gaben 0,1602 g CO_2 und 0,0928 g H_2O.
0,1445 g Subst. gaben bei 16° u. 763 mm B 10,8 ccm N_2.
0,1561 g Subst. gaben 0,2365 g $BaSO_4$.

Für $C_7H_9 . NH . SO_3H$

Ber.: C 31,33; H 7,24; N 9,14; S 20,93.
Gef.: C 31,12; H 7,39; N 8,88; S 20,81.

Isoamylsulfaminsäure.

Kaliumfluorsulfonat wurde mit einem Ueberschuß von i-Amylamin (Siedepunkt 95°) in 30%iger wässriger Lösung 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Reaktion verlief in der erwarteten Weise, nur fand hier stärkere Sulfatbildung statt, wodurch die Ausbeute an Sulfaminsäure beeinträchtigt wurde.

Da auch die Isoamylsulfaminsäure schwer löslich in Wasser ist, konnte sie aus der konzentrierten, wässrigen Lösung des Kalisalzes durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt werden. Sie läßt sich gut aus wenig Wasser umkristallisieren.

Die Säure schmilzt bei 188°, sintert aber schon vorher.

Analyse:

0,1306 g Subst. gaben 0,1720 g CO_2 u. 0,0922 g H_2O.
0,1663 g Subst. gaben bei 15° u. 760 mm B 11,6 ccm N_2.
0,1718 g Subst. gaben 0,2362 g $BaSO_4$.

Für $C_5H_{11}NH . SO_3H$

Ber.: C 35,99; H 7,84; N 8,38; S 19,18.
Gef.: C 35,89; H 7,90; N 8,33; S 18,89.

Diäthylsulfaminsäure.

Um auch die Einwirkung der Fluorsulfonate auf sekundäre aliphatische Amine kennen zu lernen, wurde ein Ueberschuß von Diäthylamin in 30%iger wässriger Lösung auf dem Wasserbade 4 Stunden lang am Rückflußkühler mit Kaliumfluorsulfonat erhitzt.

Die Reaktion verlief in der gleichen Weise wie bei den primären Aminbasen, doch war hier die Ausbeute an Sulfaminsäure weniger günstig.

Das diäthylsulfaminsaure Kali ist im Gegensatz zu den Kaliumsalzen der Monoalkylsulfaminsäuren in Alkohol löslich. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung erhielt ich Kristalle, die 2 Moleküle Wasser enthalten.

Analyse:

0,2053 g Subst. gaben 0,1609 g CO_2 u. 0,1202 g H_2O.
0,1777 g Subst. gaben bei 18° u. 750 mm B 9,4 ccm N_2.
Für $(C_2H_5)_2N.SO_3K.2H_2O$
Ber.: C 21,13; H 6,21; N 6,16.
Gef.: C 21,38; H 6,45; N 6,12.

Dibenzylsulfaminsäure.

Eine Emulsion von 10 g Dibenzylamin und 3 g Kaliumfluorsulfonat in 30 ccm Wasser wurde zur Lösung der Base mit 2 ccm Alkohol versetzt und kurze Zeit geschüttelt. Dann wurde die Flüssigkeit, die sich in einer verschlossenen Flasche befand, 6 Stunden im Wasserbade erwärmt, wobei die Temperatur allmählich von 50° auf 80° gesteigert wurde. Dabei setzten sich an den Wänden der Flasche große Tropfen von wachsartigem Aussehen ab; in der Kälte erstarrten sie und konnten auf Ton abgepreßt werden, wodurch eine farblose Kristallmasse erhalten wurde. Sie wurde in kon-

zentriertem Ammoniakwasser gelöst und das sich dabei abscheidende Dibenzylamin durch Ausäthern entfernt. Bei langsamem Verdunsten der ammoniakalischen Lösung kristallisierte eine einheitlich aussehende Substanz in büschelförmig angeordneten Nadeln aus. Sie wurde aus ihrer konzentrierten alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Die Kristalle zeigen den Schmelzpunkt 139° und verbrennen, ohne Asche zu hinterlassen. Die Analyse zeigte, daß hier nicht das erwartete Kalisalz, sondern das Dibenzylaminsalz der Dibenzylsulfaminsäure vorlag.

Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 6,3 g, das sind 53% der theoretischen Ausbeute berechnete auf Dibenzylamin.

Von der Darstellung der freien Säure wurde abgesehen, da sie bereits von M. Schmidt[24] erhalten worden ist.

Analyse:

0,1484 g Subst. gaben 0,3857 g CO_2 u. 0,0875 g H_2O.
0,1541 g Subst. gaben 0,3997 g CO_2 u. 0,0893 g H_2O.
0,0803 g Subst. gaben bei 22° u. 760 mm B 4,3 ccm N_2.
0,2010 g Subst. gaben 0,1002 g $BaSO_4$.
0,1961 g Subst. gaben 0,0935 g $BaSO_4$.

Für $(C_7H_7)_2N.SO_2.OH.NH(C_7H_7)_2$

Ber.: C 70,84; H 6,37; N 5,90; S 6,76.
Gef.: C 70,88; H 6,60; N 6,24; S 6,85;
70,74 6,48 6,55.

Phenylsulfaminsäure.

Die Darstellung des phenylsulfaminsauren Kaliums gestaltete sich infolge der Löslichkeit des Salzes in Alkohol besonders einfach. 3 g Kaliumfluorsulfonat wurden mit 8 g

24. J. f. pr. Chemie (2) 44, 515.

Anilin, 35 ccm Wasser und 2 ccm Alkohol 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde, um das an Säuren gebundene Anilin in Freiheit zu setzen, 3,6 g Kaliumhydroxyd in wässriger Lösung zugefügt und die freie Base durch Ausäthern entfernt.

Aus der zur Trockne eingedampften, wässrigen Lösung konnte das phenylsulfaminsaure Kalium direkt durch Ausziehen mit Alkohol von den anderen Salzen getrennt werden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 1,8 g; das sind 38% der Theorie. Die Analyse gab den erwarteten Wert für Stickstoff:

0,1376 g Subst. gaben bei 18° u. 768 mm B 7,4 ccm N_2.

Für $C_6H_5NHSO_3H$

Ber.: N 6,63.

Gef.: N 6,37.

Die Salze der Phenylsulfaminsäure sind bereits von W. Traube[25] dargestellt und untersucht worden.

Verhalten der Alkylsulfaminsäuren gegen Nitritlösung. Methylsulfnitrosaminsaures Kali.

In eine konzentrierte wässrige Lösung von Kaliumnitrit wurde unter Abkühlung durch Kältemischung die äquivalente Menge von Methylsulfaminsäure in kleinen Portionen eingetragen.

Die Reaktion verlief nach der Gleichung:

$$CH_3 . NHSO_3H + KNO_2 = CH_3 . N . SO_3K + H_2O.$$

NO

Schon bald begann die kristallinische Ausscheidung des methylsulfnitrosaminsauren Kalis. Schließlich war die ganze

25. Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1. S. 1653,

Lösung von Kristallen erfüllt. Sie wurden auf Ton gestrichen und dadurch von der Mutterlauge befreit.

Das so erhaltene Salz zeigte keine Reaktion auf Schwefelsäure und verpuffte heftig beim Erhitzen oder durch Schlag. Auf Zusatz von Natronlauge fand Gasentwicklung statt. Mit Phenol und Schwefelsäure gab es die Liebermannsche Nitrosoreaktion.

Das methylsulfnitrosaminsaure Kali läßt sich aus konzentrierter wässriger Lösung durch Alkohol kristallinisch ausfällen und dadurch reinigen. Das feuchte wie das lufttrockene Salz zersetzt sich langsam von selbst.

Analyse:

0,1506 g Subst. gaben 0,0360 g CO_2 u. 0,0215 g H_2O.
0,1145 g Subst. gaben bei 16° u. 765 mm B 15,0 ccm N_2.
0,1926 g Subst. gaben 0,2497 g $BaSO_4$.
0,1230 g Subst. gaben 0,0607 g K_2SO_4.

Für $CH_3.N.SO_3K$

NO

Ber.: C 6,73; H 1,69; N 15,72; S 18,00; K 21,94.
Gef.: C 6,52; H 1,59; N 15,58; S 17,80; K 22,15.

Das Natriumsalz der Methylsulfnitrosaminsäure ist ungleich leichter in Wasser löslich. In seinen anderen Eigenschaften gleicht es dem Kalisalz.

Isoamylsulfnitrosaminsaures Kalium.

Das schwer lösliche Salz scheidet sich aus einer konzentrierten Lösung von Kaliumnitrit, der nach und nach unter guter Kühlung die entsprechende Menge von i-Amylsulfaminsäure zugefügt wurde, kristallinisch aus.

Befreit man die Kristalle nicht sofort von der Mutterlauge, so findet schon innerhalb weniger Minuten vollständige

Zersetzung unter starker Gasbildung statt. Schon in annähernd trockenem Zustande, nachdem das Salz etwa 3 Minuten im Exsiccator über Chlorcalzium gestanden hatte, explodierte es von selbst. Von einer Analyse mußte daher abgesehen werden.

Gewinnung von Methylhydrazin durch Reduktion von methylsulfnitrosaminsaurem Kali.

Aus 22 g Kaliumnitrit und 38 g Methylsulfaminsäure wurde in konzentrierter wässriger Lösung methylsulfnitrosaminsaures Kalium dargestellt. Zu der Flüssigkeit, die das Salz zumeist suspendiert enthielt, wurde 130 g Eisessig und 240 ccm Wasser zugefügt. Darauf wurde im Verlauf von $2^1/_2$ Stunden bei einer Temperatur von etwa 10^0 in kleinen Portionen 160 g Zinkstaub unter jedesmaligem Umschütteln eingetragen. Nach dieser Zeit nahm die reduzierende Wirkung der Lösung selbst bei längerem Stehen nicht mehr zu.

Die vom Zinkstaub abfiltrierte Lösung wurde mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und dann unter nochmaligem Zufügen von 40 ccm konzentrierter Salzsäure zur Abspaltung der Sulfonsäuregruppe aus der zunächst entstandenen Methylhydrazinsulfonsäure eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Unter starker Kühlung wurde dann in kleinen Portionen möglichst konzentrierte Natronlauge zugefügt bis völlige Lösung des anfänglich sich ausscheidenden Zinkhydroxyds eingetreten war. Aus der alkalischen Lösung wurde schließlich das freie Methylhydrazin mit Wasserdampf vollständig abgeblasen. Gleichzeitig mit übergehendes Methylamin und Ammoniak wurde darauf durch 8stündiges Kochen des Destillats am Rückflußkühler entfernt. Durch Titrieren der Lösung wurde dann ihr Gehalt an Methylhydrazin ermittelt und darauf so viel verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, als zur Bildung des sauren Sulfats erforderlich war.

Aus der zur Sirupkonsistenz eingedampften Lösung wurde durch Zusatz von absolutem Alkohol das saure Methylhydrazinsulfat ausgefällt und nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol durch Bestimmung seines Schmelzpunktes identifiziert.

Die Ausbeute betrug 9 g, das sind 18% der Theorie, berechnet auf die angewandte Methylsulfaminsäure.

Einwirkung von Kaliumfluorsulfonat auf Methylhydrazin.

Da die Reduktion des methylsulfnitrosaminsauren Kalis nur zu relativ geringen Mengen von Methylhydrazin führte, zog ich zur Gewinnung größerer Mengen der Base die ältere Darstellungsweise vor, nämlich die Reduktion des Nitrosomethylharnstoffs mit Zink und Essigsäure.

Den Nitrosomethylharnstoff gewann ich nach den Angaben von A. W. Hofmann[26] und reduzierte ihn nach den Vorschriften von Brüning[27], der die von Emil Fischer zur Gewinnung des Aethylhydrazins gefundene Methode für die Methylverbindung umarbeitete.

Das Methylhydrazin wurde zunächst als saures Sulfat isoliert. Zur Gewinnung der freien Base wurde dieses dann mit höchst konzentrierter Natronlauge und etwas gepulvertem Aetznatron überschichtet. Beim Erhitzen destillierte das Methylhydrazin in die gut gekühlte Vorlage über.

Es wurde eine gewisse Menge der so gewonnenen, recht konzentrierten Lösung, die 6,5 g Methylhydrazin enthielt, mit 4 g Ammoniumfluorsulfonat 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das so entstandene, methylhydrazinsulfonsaure Methylhydrazin wurde durch Eindampfen im Vakuum mit überschüssigem Baryt in das entsprechende Baryumsalz übergeführt. Zur völligen Vertreibung des nicht

26. Ber. d. d. chem. Ges. 14, S. 2225,

27. Liebigs Annal. 253, S. 7.

in Reaktion getretenen Methylhydrazins wurde der Rückstand noch 3 mal mit wenigen Kubikzentimetern Wasser angefeuchtet und wieder zur Trockne gebracht. Nachdem dann noch eine halbe Stunde im Vakuum auf 100° erhitzt worden war, wurde in Wasser aufgenommen, von den unlöslichen anorganischen Salzen abfiltriert und das überschüssige Baryumhydroxyd aus dem Filtrat durch Kohlendioxyd entfernt. Die Lösung, die dann nur noch methylhydrazinsulfonsaures Baryum enthielt, wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und zur Ueberführung in das beständige, gut kristallisierende Natriumsalz tropfenweise mit genau soviel Natriumcarbonatlösung versetzt, als zur quantitativen Ausfällung des Baryums nötig war. Beim Eindampfen des Filtrats schied sich das Natriumsalz kristallinisch ab. Die Ausbeute betrug 2,3 g, das sind 38% der Theorie.

In seinem Verhalten zeigt das methylhydrazinsulfonsaure Natrium in vieler Beziehung Aehnlichkeit mit dem von E. Fischer beschriebenen Kalisalz der Aethylhydrazinsulfonsäure: Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer, in Aether überhaupt nicht löslich. Aus der konzentrierten wässrigen Lösung scheidet es sich auf Zusatz von absolutem Alkohol kristallinisch ab. Beim Kochen mit starken Säuren wird es in Schwefelsäure und Methylhydrazin gespalten. Fehlingsche Lösung wird erst beim Erwärmen reduziert.

Analyse:

0,1984 g Subst. gaben 0,0611 g H_2O u. 0,0599 g CO_2.
0,1492 g Subst. gaben bei 22° u. 762 mm B 24,0 ccm N_2.
0,2410 g Subst. gaben 0,1160 g Na_2SO_4.
0,2373 g Subst. gaben 0,3688 g $BaSO_4$.

Für $CH_3 . N_2H_2SO_3Na$

Ber.: H 3,40; C 8,10; N 18,91; Na 15,52; S 21,65.
Gef.: H 3,46; C 8,23; N 18,66; Na 15,59; S 21,35.

Herrn Professor Dr. W. Traube, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat, spreche ich meinen wärmsten Dank aus für die wertvollen Ratschläge, mit denen er mich bei derselben unterstützt hat, und die geistige Förderung, die mir dadurch zuteil geworden ist.

Auch Sr. Exzellenz Herrn Wirkl. Geh. Rat Professor Dr. E. Fischer danke ich herzlichst für das gütige Wohlwollen, das er mir stets bewiesen hat, und das Interesse das er dem Fortgange meiner Arbeit entgegengebracht hat.

Lebenslauf.

Am 21. Mai 1882 wurde ich, Elisabeth Brehmer, in Lübeck geboren. Ich bin evangelischlutherischer Konfession. Meine Eltern waren der Rechtsanwalt Dr. Adolph Brehmer und seine Frau Natalie, geborene Lomer. Von meinem siebenten bis zum siebzehnten Lebensjahre besuchte ich die höhere Mädchenschule von Fräulein Amalie Detloff in Lübeck. Michaelis 1905 trat ich in das Lehrerinnenseminar der Ernestinenschule in Lübeck ein und erhielt dort im März 1908 das Zeugnis der Befähigung zum Unterricht an höheren und mittleren Mädchenschulen. Ich war daraufhin ein Jahr lang an einer Familienschule in Borken, Bez. Cassel, tätig und habe ferner von Michaelis 1909 bis Michaelis 1910 an der Ernestinenschule in Lübeck unterrichtet. Ich gab diese Tätigkeit auf, um mich auf das Abiturium vorzubereiten und besuchte zu diesem Zwecke das Johanneum in Lübeck, das den Lehrplan eines Realgymnasiums hat. Im Februar 1913 erhielt ich dort das Reifezeugnis. Ostern 1913 bezog ich die Universität Jena, wo ich hauptsächlich an Vorlesungen und Uebungen in Chemie und den anderen naturwissenschaftlichen Fächern teilnahm. Im Juli 1915 legte ich im chemischen Universitätsinstitut die praktische und die theoretische Verbandsprüfung ab. Ich setzte dann von Michaelis 1915 ab mein Studium in Berlin fort, wo ich im I. chemischen Universitätsinstitut arbeitete. Dort habe ich auch die vorliegende Arbeit angefertigt.

Während meiner Studienzeit habe ich Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten besucht

in Jena: Anton, Auerbach, Detmer, Eucken, Graef, Kappen, Knorr, Nohl, Plate, Stahl, Weber, Wien, Wolff,

in Berlin: E. Fischer, Großmann, Grunmach, Riehl, Rubens, Stumpf, Wehnelt und Wichelhaus.

Ihnen allen möchte ich meinen besten Dank aussprechen.